Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante flüssiger Kristalle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg.

ACAD. LIBRARY BERL.

Vorgelegt von

Bernhard Specht

aus Hannover.

Halle a. S.
Gebauer-Schwetschke Druckerei und Verlag m. b. H.
1908.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. **E. Dorn.**

Termin der mündlichen Prüfung: 19. Oktober 1907.

Meinem Vater

und dem

Andenken meiner Mutter!

Inhalt.

Seite

I. Einleitung . . . . . 5—6
II. Das Versuchsmaterial . . . . . 6—9
III. Die Methode . . . . . 9—25
1. Beschreibung der Apparate . . . . . 9—20
2. Aichung der Kondensatoren . . . . . 20—24
3. Ausführung der Untersuchungen . . . . . 24—25
IV. Die Ergebnisse . . . . . 25—31
V. Dielektrizitätskonstante und chemische Konstitution . 31—34
VI. Zusammenfassung 34

I. Einleitung.

Es gibt eine Reihe von Substanzen[1]), welche beim Erwärmen aus dem starr kristallinischen Zustand zunächst in einen trübflüssigen übergehen und in diesem, insbesondere in optischer Beziehung, sich wie anisotrope Körper verhalten. Auf Grund dieses Verhaltens hat man diese Substanzen mit dem Namen „Flüssige Kristalle" bezw. „Kristallinische Flüssigkeiten"[2]) bezeichnet. Erst bei weiter erhöhter Temperatur erfolgt die Verwandlung in eine klare isotrope Flüssigkeit. Herr Prof. Vorländer[3]) hat neuerdings sogar Körper dargestellt, bei denen vier Phasen, eine starre, zwei anisotrop flüssige und eine isotrop flüssige, vorkommen.

Über die anisotrop flüssigen Phasen hat man sich verschiedene Vorstellungen gebildet[4]), und zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich mit der Änderung der physikalischen Eigenschaften, inbesondere beim Übergang aus der anisotrop flüssigen in die isotrop flüssige Phase vielfach mit der bewußten Absicht, zwischen den aufgestellten Hypothesen eine Entscheidung herbeizuführen.

Für die Dielektrizitätskonstanten haben die bisherigen Arbeiten[5]) zwar einen erheblichen Unterschied zwischen der festen und trübflüssigen Phase ergeben,

---

[1]) Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle. Lpz. 1905. pag. 8.

[2]) Dieselbe Schrift. pag. 127.

[3]) Zeitschrift f. ph. Chemie. LVII. 3, pag. 361, (1906).

[4]) Wied. Annalen. 53. 613, (1894). Annalen der Physik. 9. 1053.

[5]) Abegg, R. und Seitz. Z. für phys. Chemie. 29, 491, (1899). Eichwald. Dissertation. Marburg 1904.

aber einen solchen zwischen den verschiedenen flüssigen Phasen nicht erkennen lassen.

Auf Anregung und mit gütiger Unterstützung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn habe ich es in der vorliegenden Arbeit unternommen, mit verbesserter Beobachtungsmethode die Dielektrizitätskonstanten flüssiger Kristalle zu bestimmen, und es ist mir gelungen, Differenzen dieser Konstanten in den flüssigen Phasen festzustellen.

Der erste Teil der Arbeit enthält Angaben und Bemerkungen über das Versuchsmaterial, im zweiten Teile werden die Methode, die verwandten Apparate und die Beobachtungsweise beschrieben, der dritte Teil endlich ist den Resultaten gewidmet.

II. Das Versuchsmaterial.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Substanzen: p-Azoxyanisol, Anisalamidozimmtsäureaethylester, Dianisalazin, Anisalphenetidin, Anisalanisidin. (Siehe nebenstehende Tabelle.)

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde ich durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dr. Vorländer vom hiesigen chemischen Institut insofern unterstützt, als mir dieser die Substanzen 2—5 gütigst zur Verfügung stellte. Hierfür sowie für seine bereitwilligst erteilten Ratschläge sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Vorländer an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszudrücken.

Substanz 1, p-Azoxyanisol, stammte aus dem chemischen Privatinstitut des Herrn Dr. S. Gärtner, Halle a. S. Sie wurde hergestellt nach einer von Schenck[1]) angegebenen Abänderung des Verfahrens von Gattermann

[1]) Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle. Lpz. 1905. pag. 11.

Nr.	Name	Formel	Art	Schmelzpunkt	Klärungspunkt	Beobachter
1	p-Azoxyanisol	$CH_3OC_6H_4-N(O)=NC_6H_4CH_3O$	enantiotrop	116°	134°	Gattermann
2	Anisalamidozimmtsäureaethylester	$CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH=NC_6H_4CH$ $\quad\quad\quad

und Ritschke. Über die Herstellung der Präparate 2—5 vergleiche die untenstehenden Literaturangaben[1]).

An zweiter Stelle steht die Formel der betreffenden Substanz.

Die Namen „mono- und enantiotrop“ der dritten Kolumne sind den kristallinischen Flüssigkeiten auf Grund einer Analogie mit den dimorphen Stoffen gegeben worden[2]). Demnach versteht man unter einem „enantiotropen“ flüssigen Kristall einen solchen, bei welchem beide Phasen, die kristallinisch flüssige und isotrop flüssige, im stabilen Zustande vorkommen, d. h. es besitzen diese Stoffe zwei bestimmte Übergangspunkte, die sogenannten „Schmelz-“ und „Klärungspunkte“. Der Schmelzpunkt ist der Punkt, bei welchem sich der Übergang der kristallinisch festen Modifikation zur kristallinisch flüssigen und umgekehrt vollzieht. Der Klärungspunkt gibt die Temperatur an, bei welcher der Körper klar wird, d. h. wo er von dem anisotropen flüssigen Zustand in den isotropen flüssigen Zustand und umgekehrt übergeht. Dem gegenüber stehen die „monotropen“ kristallinischen Flüssigkeiten. Hierbei gibt es nur für die isotrope flüssige Phase einen stabilen Zustand, so daß die andere nur im unterkühlten, labilen Zustand zu erhalten ist. Es überwiegt der Zahl nach die erste Gattung; so führt z. B. Schenck[2]) in der oben erwähnten Schrift nur das Cholesterylacetat als Vertreter der zweiten Gruppe an.

Die Temperaturangabe in der Reihe der monotropen Körper bedeutet den Punkt, bei welchen sich beim Abkühlen aus der isotropen flüssigen Phase der labile flüssigkristallinische Zustand bildet. Sein Eintreten sowie seine Dauer hängt sehr von der Schnelligkeit der Temperaturabnahme ab, derart, daß bei raschem Sinken der

[1]) Zeitschrift für phys. Chemie. 57, 357. (1906). Berichte der deutschen chemischen Gesellsch. 37, 3422.

[2]) Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle. Lpz. 1905. pag. 44 ff.

Temperatur oder bei heftiger Erschütterung die anisotrope Phase garnicht eintritt, sondern dann sofort die isotrope flüssige Phase in die feste kristallinische Modifikation umschlägt.

Was nun die Temperaturen anbetrifft, so sind diese von den Autoren und auch in obiger Tabelle sämtlich unkorrigiert angegeben. Sie erfahren noch infolge des herausragenden Quecksilberfadens eine Erhöhung bis zu 5,1°. Ich fand z. B. im Kapillarröhrchen für die Temperatur des Überganges von der klaren zur trüben Schmelze des p-Azoxyanisols unkorrigiert im Mittel 134,2°, einen Wert, der mit dem von Gattermann angegebenen (134°) gut übereinstimmt. Fügt man jetzt noch die Korrektion von + 3,4° hinzu, die sich aus der Formel[1]) ergibt, so ist dieser Punkt in Wirklichkeit mit 137,6° anzusetzen. Die Größe dieser Korrektion ist wohl zu beachten, um bei den Resultaten die Unregelmäßigkeiten in den Kurven der Dielelektrizätskonstanten mit den Übergangspunkten der betreffenden Substanz in Einklang zu bringen. Genauer werde ich bei Erläuterung der Resultate auf diesen Umstand zurückgreifen.

III. Die Methode.

Die Messungen wurden nach der Drude'schen Methode[2]) unter Verwendung eines Aufnahmegefäßes (Kondensators) und eines Teslatransformators ausgeführt.

Das Wesentliche dieser Methode beruht darauf, daß die Kapazität eines kleinen Kondensators, der mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt ist, und damit die Dielektrizitätskonstante dieser Substanz gemessen wird,

[1]) Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik. 9. Aufl. Lpz. 1901. pag. 144.

[2]) Wied. Annalen, 61, 1897, pag. 466 ff.

durch die Veränderung, welche die Phase der von dem Kondensator reflektierten Welle durch diesen erleidet.

Dem Wellenerreger liegt die von Blondlot[1]) angegebene Form zugrunde. Zwei halbkreisförmige 3 mm starke Kupferdrähte *A* (Figur 1) sind mittels Siegellack an zwei senkrechte Ebonitstützen *B* derart befestigt, daß sie in der Horizontalebene einen Kreis von 5 cm Durchmesser umgrenzen. Die Drahtstücke tragen an ihrem Vorderende zwei Zinkkügelchen *C* von 6 mm Durchmesser, deren jedes eine Durchbohrung zur Aufnahme der Zuleitungsdrähte *D* besitzt. Ferner ist dafür Sorge getragen, daß sich die hinteren Enden der Kupferbügel nicht berühren. Die beiden Ebonitstützen *B* werden an ihrem oberen Ende durch eine Feder *E* auseinandergehalten, während eine Regulierschraube *R* gestattet, die Zinkkügelchen *C*, zwischen denen das Funkenspiel der Entladung stattfindet, beliebig zu nähern oder zu entfernen. Die Stützen *B* sind schließlich durch einen Halter *H* auf dem Grundbrette des Apparates befestigt.

Zum Antriebe dieses Erregers diente in der ersten Zeit eine Influenzelektrisiermaschine.

Später wurde die Elektrisiermaschine durch ein Induktorium, das von 3 Akkumulatoren erregt wurde, ersetzt. Induktorium und Transformator waren von einem Pappgehäuse umgeben, durch welches in zwei Ebonitröhrchen die Zuleitungsdrähte zum Erreger geführt wurden, um so jegliche Störung des Beobachters durch die Funken des Transformators und des Induktoriums zu verhindern.

Als sekundärer Schwingungskreis dient ein 1 mm starker Kupferdraht, der einen nahezu geschlossenen Kreis von 5 cm Durchmesser umschließt und nachher in zwei Paralleldrähte von 2 cm Abstand ausläuft. Dieser Schwingungskreis *S* (Figur 2a und 2b) ist konzentrisch

[1]) C. R. 113, pag. 628 (1891).

unterhalb des Erregerkreises A angebracht, nur durch eine dünne Glimmerplatte von diesem getrennt. (NB. In der Figur 2a ist der Bogen des Sekundärkreises absichtlich zu groß gezeichnet.) Zur Erhöhung der Intensität der Wellen liegt die Funkenstrecke CC des Erregers im Petroleum, indem Erreger und sekundärer Schwingungskreis in ein mit Petroleum gefülltes Schälchen P tauchen. Dieses Schälchen ist mit schwarzem Papier bekleidet, um so das Leuchten der Erregerfunken abzublenden.

Der Empfängerdraht S' (Sekundärdraht), in welchen der Empfängerkreis ausläuft, wird kurz hinter dem Ausmünden senkrecht hochgebogen; nach einer Strecke von 3 cm erleidet der Draht bei e abermals einen Knick und verläuft von hier an horizontal. 11 cm von dieser Biegung e setzt sich der Sekundärdraht in zwei Messingröhrchen F fort, die 2 cm Achsendistanz haben. Der Leiter S', sowohl wie die Röhrchen F sind durch zwei Ebonithalter h mit dem Grundbrette G des Apparates fest verbunden. Die Röhren F tragen an ihrem Ende zur Befestigung einer Drahtleitung zwei kleine, in ihr Inneres gehende Klemmschrauben J. 7 cm hinter der Biegung e wird der Sekundärdraht S' von einem 2 cm langen, geraden Kupferbügel K, der sogenannten „Brücke“ überbrückt. Damit diese Brücke im Gegensatz zu einer noch zu beschreibenden beweglichen Brücke ihre Lage unverändert beibehält, ruht das Drahtstückchen K in zwei Einkerbungen des Sekundärleiters, wodurch zugleich ein besserer Kontakt erzielt wird. 17—18 cm hiervon entfernt liegt oberhalb der Paralleldrähte S', senkrecht zu ihrer Richtung eine Heliumröhre L mit elektrolytisch eingeführtem Kalium[1]), welche an einem Stativ befestigt ist. Diese leuchtet auf, falls hinter dem Bügel K stehende elektrische Wellen von hinreichender Stärke vorhanden sind.

[1]) Dorn. Annalen der Physik. IV, Bd. 20, 127 (1906).

Zur Messung der Wellenlänge λ des Apparates in der Luft dient eine Doppelleitung blanken Kupferdrahtes von 1 mm Stärke, dessen freie Enden mit Hilfe der Schräubchen J (cf. Figur 3) in die Röhren F des Apparates eingeklemmt werden. Dicht hinter diesen Röhren werden die beiden Drähte durch ein doppelt durchbohrtes Ebonitscheibchen a auf 1 cm Abstand zusammengeführt. Die Drähte selber bilden ein zusammenhängendes Stück Z, indem sie um einen Ebonitpflock O herumgeführt werden. Dieser Pflock selbst ist auf einem Brettchen g, welches mit zwei auf einer Seite befindlichen Füßchen c versehen ist, befestigt. Dieses Brettchen, sowie das Grundbrett G des Apparates tragen je einen Ausschnitt, in welchen ein 120 cm langer, in mm geteilter Holzmaßstab M hineinpaßt. Ein Bleigewicht p dient zum Beschweren des Brettchens g und damit zum Spannen der Drahtleitung Z.

Die Drahtlänge Z ist passend so gewählt, daß nach Einführung in die Röhren F und Befestigen an den Schräubchen J daselbst das Brettchen g infolge des Beschwerens mit dem Gewichte p nur auf den Füßen c ruht.

Die Paralleldrähte Z werden durch einen losen Bügel B' leitend verbunden. Dieser Bügel (bewegliche Brücke), der, um einen sicheren Kontakt zu ermöglichen, mit einem Metallkügelchen beschwert ist, liegt in einer Ebonitgabel N, die mittels eines Holzschlittens auf dem Maßstabe M verschiebbar ist. Der Fuß des Holzschlittens trägt einen Ausschnitt. In diesem Ausschnitte ist senkrecht unterhalb der Gabel ein Index m angebracht, der es gestattet, die Lage der beweglichen Brücke B' auf dem Holzmaßstabe M abzulesen.

Läßt man nun die Erregerfunken überspringen, so bemerkt man bei verdunkeltem Zimmer bei bestimmten Lagen des beweglichen Bügels B ein mehr oder minder starkes Leuchten der Heliumröhre, welches dann besonders

intensiv wird und sein Maximum erreicht, wenn die Entfernung $B'K$, d. i. Abstand der beiden Brücken, nahezu ein Vielfaches der halben in der Luft gemessenen Wellenlänge des Apparates beträgt. Diese Stellung des beweglichen Bügels werde als seine „Resonanzlage“ bezeichnet.

Die Erklärung dieser Erscheinung ist folgende: Durch den Erreger werden fortschreitende elektrische Wellen in den Empfängerdraht geschickt. Diese werden infolge Reflexion an der festen Brücke K in stehende Wellen verwandelt. Das Drahtsystem, Erreger und sekundärer Schwingungskreis bis zum festen Bügel K, ist einer ganz bestimmten Eigenschwingungsdauer (Grundschwingung) fähig, die im wesentlichen von den Dimensionen des Empfängerdrahtes bis zur festen Brücke K und von der Dielektrizitätskonstante des Mediums abhängt, in welchem der Bügel des Empfängerdrahtes sich befindet, d. h. in diesem Falle des Petroleums. Bei K, als Ort der Reflexion, wird ein sogenannter „Knoten“ der elektrischen Kraft auftreten. Ist nun die Entfernung $B'K$ nahezu ein Vielfaches der halben Wellenlänge, so wird dieses Drahtsystem in Resonanz mit dem ersten System (Sekundärdraht bis K) stehen, und es werden sich hinter K intensive stehende elektrische Wellen ausbilden mit K und B' als Knotenpunkte, deren Existenz eben das Leuchten der Heliumröhre anzeigt. Diese wird um so stärker leuchten, je stärker die sie erregenden Schwingungen sind, am stärksten in dem sogenannten „Bauche“ der Welle. Da nun die erste halbe Wellenlänge infolge der Kapazitätswirkung der Röhrchen F des Apparates etwas kürzer ausfällt, so ist die Entfernung Knoten — Bauch, d. i. hier feste Brücke K — Heliumröhre kleiner als $\frac{\lambda}{4}$ zu wählen. Der Apparat besaß etwa die Wellenlänge $\lambda = 78$ cm. Mithin beträgt der Abstand der Heliumröhre von der festen Brücke 17—18 cm.

Die Bestimmung der Wellenlänge geschieht nach Vorstehendem, indem man die Entfernung je zweier aufeinanderfolgender Stellungen des Bügels B', bei denen ein Maximum des Leuchtens der Röhre stattfindet, ermittelt. Das Mittel aus mehreren Beobachtungen gibt dann die gesuchte halbe Wellenlänge des Apparates. Die so gefundene Wellenlänge betrug 78—82 cm gegenüber einer von 73 cm, deren sich Drude bei seinen Versuchen bediente. Sie schwankt etwas für die einzelnen Versuchsreihen unter sich, eine Erscheinung, die in den kleinen Verschiebungen der Teile, die der Apparat beim Einsetzen bezw. beim Entfernen der Drahtleitung Z erlitt, ihren Grund hat. Innerhalb einer und derselben Versuchsreihe bleibt λ ziemlich konstant.

Nach dem Messen der Wellenlänge wird der Draht Z sowie das Brettchen g entfernt und durch folgende Anordnung ersetzt.

Zwei 1,5 mm starke Kupferdrähte f (Figur 5) von 25 cm Länge werden durch einen Ebonithalter T in 2 cm Abstand parallel gehalten. Sie sind posaunenartig in den Röhren F' des sekundären Schwingungskreises verschiebbar Der Ebonithalter ist außerdem mit einem Handgriffe l und einer Stütze k zum Halten des Kondensatorhalses versehen. Den Drähten f zugewandt trägt der Halter einen halbkreisförmigen Ausschnitt r, um den Kolben des Kondensators aufzunehmen, sowie zwei Rillen m, in welchen die Zuleitungsdrähte des Kondensators ruhen. Ein in der Rille m befindliches Quecksilbertröpfchen stellt einen guten Kontakt der Enddrähte des Kondensators mit den Kupferdrähten f her. Der Ebonithalter T gleitet mit zwei Schlitzen in einem ⊏ förmigen Messingblech b, dessen einer Schenkel mit einer Millimetereinteilung versehen ist. Mit Hilfe dieser Skala kann die jeweilige Lage des Kondensators an der Lage der Rille, die hier als Index dient, abgelesen werden. Die Messingfassung o ruht auf der einen Seite auf einem

Ebonitfuße W, während sie auf der anderen Seite in zwei Schlitze V der Ebonitstütze des Erregers eingelassen ist. Zwei hierin befindliche Schrauben dienen dazu, diese Schienen unverrückbar in ihrer Lage festzuhalten.

Schließlich ist der ganze Apparat durch untergestellte Klötze 18 cm hoch gehoben, um das Heizbad bequem unter die Metallskala bringen zu können.

Die Kondensatoren (Aufnahmegefäße) (vergl. Figur 4a u. 4b) bestehen aus kleinen Glaskölbchen mit eingeschmolzenen Platindrähten. Sie sind aus sehr dünnem Glase gefertigt und besitzen ein sehr kleines Volumen (ca. $^1/_4$ cm ^{3}). Dieses bietet den doppelten Vorteil der Materialersparnis und eines raschen Temperaturausgleiches. Die Platindrähte im Innern der Kondensatoren tragen kleine, kreisförmige Endplatten von 4 mm Durchmesser. Ihr gegenseitiger Abstand war aus Versuchen so bestimmt worden, daß bei einer Füllung mit einer Substanz der Dielektrizitätskonstante 4,0 bis 6,0 die Differenz dieser Einstellung des Kondensators gegen die Einstellung, die dieser Kondensator gibt, falls er mit Quecksilber gefüllt ist, $\frac{\lambda}{8}$ betrug, da hier der Theorie[1]) nach die Fehlerquelle ihr Minimum erreicht. Figur 4a und 4b zeigen uns die Form der angewandten Kondensatoren. Figur 4a dient zur Aufnahme von Substanzen, die bei Zimmertemperatur, also ohne Heizbad, untersucht werden. Figur 4b dagegen gibt die Gestalt der Kondensatoren, die im Heizbade Verwendung finden.

Besondere Aufmerksamkeit ist der Einrichtung des Heizbades zugewandt. Drude und andere Autoren verwenden als Heizbad ein abgesprengtes Probierröhrchen, das mit dem Halter T des Aufnahmegefäßes fest verbunden ist.

In unserem Falle besteht das Temperaturbad aus einem flachen, zylindrischen Glasgefäße von ca. 9 cm

[1]) Wied. Annalen, 61, 1897 pag. 483 f.

Durchmesser und 3 cm Höhe, welches bis ungefähr 2 cm Höhe mit bestem Paraffinöl (Paraffinum liquidum) gefüllt ist. Zwar zeigt das Paraffinöl bei hohen Temperaturen, bei ungefähr 190°, den Übelstand, etwas zu verdampfen. Doch ist es beibehalten worden, da andere Flüssigkeiten, wie Glyzerin, den elektrischen Wellen gegenüber Leitfähigkeit zeigen. Diese Schale mit Öl befindet sich in einem Sandbade mit Asbesthülle. Um den störenden Einfluß fremder Metallteile auf die Kapazität der Kondensatoren zu vermeiden oder wenigstens auf ein Minimum herabzusetzen, ruht das Sandbad auf einem 4 cm hohen Asbestkranze, der endlich von dem Eisenringe des Stativs getragen wird. Als Heizquelle dient ein Bunsenbrenner mit einer durchlöcherten Scheibe als Aufsatz, sog. „Pilzbrenner", um eine gleichmäßige Erwärmung des Bodens des Asbestgefäßes zu erzielen. Die Fußplatte des Stativs ruht auf einer Glasplatte, um ein leichtes Entfernen bezw. Herunterbringen unter die Metallskala *b* zu ermöglichen. Hierdurch werden die empfindlichen Hartgummiteile des Halters vor unnötiger Erwärmung beim Anheizen geschützt. Nach oben hin wird das Sandbad durch ein Stück Asbest-Pappe verschlossen, welches in der Mitte einen Spalt zur Aufnahme des Kondensators sowie an der Seite ein Loch zum Durchlassen des Meßthermometers aufweist. Auf diese Weise wird einer zu großen Ausstrahlung nach oben und Beeinträchtigung des Thermometers sowie einer ungleichmäßigen Abkühlung entgegengewirkt. Außer diesem Thermometer im Bade ist noch ein zweites vorhanden, dessen Quecksilberkugel sich in der Mitte des herausragenden Fadens des Badthermometers befindet. Dieses zweite Thermometer gibt die Außentemperatur an, die bei der Korrektion des herausragenden Fadens benutzt wird[1]). Die Menge des Sandes und seine

[1]) cf. pag. 9.

Verteilung, sowie die Menge des Öls, kurz der Wasserwert des Heizbades war durch Versuche so bemessen, daß die Temperatur infolge Abkühlung nur einen sehr langsamen Abfall erlitt. Ferner wurde durch öfteres Umrühren des Öls dafür Sorge getragen und durch wiederholte Versuche bestätigt, daß die Temperatur des Ortes, wo sich der Kondensator befand, und die des Thermometerortes identisch waren.

Da nun infolge des großen Wasserwertes die Temperatur beim Anheizen nur sehr langsam stieg (bis 190° ½—1 Std.), so wurde während dieser Zeit des Anheizens der Kondensator mit der Substanz aus dem Bade entfernt. Würde man diese Maßregel unterlassen, so hätte man während dieser Zeit ein Zersetzen der organischen Substanz befürchten müssen. Um dieses zu verhüten wurde das Kölbchen in ein kleines Becherglas mit ca. 10 cm^3 Öl gebracht. Dieses blieb solange auf Zimmertemperatur, bis das Heizbad den bestimmten Temperaturgrad erreicht hatte. War dieses geschehen, so erhitzte man das kleine Gefäß, dessen Temperatur nun infolge des geringeren Wasserwertes dem Heizbad gegenüber viel rascher stieg. Waren beide Temperaturen ungefähr gleich, so wurde rasch der Kondensator in das Heizbad versetzt. In analoger Weise verfuhr man beim Unterbrechen der Versuche und setzte auf diese Weise die Substanz nicht unnötig lange hohen Temperaturen aus.

Ablesen der Temperatur. Beobachtet wurde so, daß man das Bad auf eine hohe Temperatur (160—190° je nach der Substanz) brachte und dann sich abkühlen ließ. Damit aber das Innere des Kölbchens eine bestimmte Temperatur hatte, wurde das Bad in Intervallen von 3—5° 5 Minuten lang in der gewünschten Temperatur, bei der man beobachten wollte, konstant gehalten. Da es aber mit großen Schwierigkeiten verknüpft war, eine ganz bestimmte Temperatur während der Dauer der Beobachtung einzuhalten, umsomehr als

zum größten Teile im Dunkeln gearbeitet wurde, so ließ man die Temperatur langsam um den gewünschten Punkt hin und her pendeln. Das folgende Beispiel mag diese Methode erläutern. Es zeigt die Ablesungen während der Beobachtung, die in ungefähr gleichen Intervallen erfolgt sind.

162,0; 162,8; 164,2; 163,9; 162,5; 162,0; 162,1

Mittel: $t = 162{,}79^0$.

Da nun die Substanz den Temperaturschwankungen gegenüber eine gewisse Trägheit besitzt, so werden die Schwankungen im Innern einen noch kleineren Wert erreichen. Die wichtigste Rolle im Beobachten spielt das Einstellen auf das Maximum des Leuchtens einer Röhre. Als Indikator wurde hier eine sehr empfindliche Heliumröhre benutzt mit elektrolytisch eingeführtem Kalium. Statt nun aber die hellste Stelle des Leuchtens direkt zu beobachten, was infolge des unregelmäßigen Aufblitzens mit Schwierigkeit verknüpft war, wurde die Methode dahin abgeändert, die Stellen zu beobachten, bei denen beim Verschieben des Kondensators die Röhre anfängt bzw. aufhört zu leuchten. Die Mitte dieses Intervalls gibt dann infolge der Symmetrie der elektrischen Wellen den Ort des maximalen Leuchtens an. Dies gilt aber nur soweit, als die Differenz dieser Einsatzlagen nicht zu groß wird. (In unserem Falle betrug das Intervall 2—3 cm bei einer Wellenlänge von 80 cm). Durch Heben oder Senken der Heliumröhre läßt sich immer ein passendes Intervall der Einsatzlagen herstellen. Dieses Verfahren erweist sich bedeutend praktischer und sicherer als das frühere, wird doch hierdurch die mittlere Abweichung bereits bei 3 Beobachtungen auf höchstens 0,05 cm reduziert. Übrigens wies schon Drude auf den Vorteil dieser Beobachtungsart der direkten Einstellung gegenüber hin.

Beobachtung der Absorption. Um nun eine zweite wichtige Größe, die Absorption der elektrischen

Energie seitens der Substanz festzustellen, wird die Intensität des Leuchtens der Röhre in der Resonanzlage [1]) des Kondensators mit der zu untersuchenden Substanz verglichen mit der Intensität des Leuchtens in der Resonanzlage des Kondensators mit einer Substanz mit bekannter Absorption. Da das Vergleichen immer durch eine gewisse Zeit voneinander getrennt ist, weil erst die Kondensatoren ausgewechselt und wieder eingestellt werden müsen, so hält es schwer, einen objektiven Wert für die Intensität zu erhalten. Um diese Unsicherheit zu eliminieren, ist die Heliumröhre an einem Stativ mit Schraubfüßen befestigt, die ein bequemes Heben und Senken der Röhre in einer Ebene senkrecht zu der des Sekundärdrahtes gestatten. Die Intensität des maximalen Leuchtens der zu untersuchenden Substanz wird dann folgendermaßen bestimmt: Man bringt den Kondensator in seine Resonanzlage, in welcher das maximale Leuchten der Röhre eintritt, und hebt dann mittels der Schraubfüße des Stativs die Röhre solange, bis das Leuchten verschwindet. Dieser Abstand wird mit demjenigen Abstand verglichen, den bei analoger Anordnung Lösungen mit bekannter Absorption ergeben. Man wählt die Vergleichsflüssigkeiten (cf. pag. 23) so, daß die zu untersuchende Flüssigkeit der Intensität nach zwischen den Vergleichslösungen liegt.

Als Abstandsmesser dient ein Holzkeil, der längs den parallelen Drähten des sekundären Leiters verschiebbar so zwischen Drähte und Heliumröhre geschoben wird, daß die Röhre seine eine Kante leicht berührt. An einer an seiner Oberkante befindlichen Skala kann

[1]) Die Resonanzlage des Kondensators mit einer absorbierenden Substanz ist nicht identisch mit der Resonanzlage auf pag. 13 bei Bestimmung der Wellenlänge. Nur in Analogie damit, daß bei diesen Stellungen die Röhre auch maximal leuchtet, ist der Ausdruck „Resonanzlage“ auch hier gebraucht.

die Höhe des Abstandes der Heliumröhre von den Paralleldrähten abgelesen werden.

Aichung der Kondensatoren. Nach Drude setzt sich die Kapazität eines Kondensators, der mit der Flüssigkeit der Dielektrizitätskonstante ε gefüllt ist, aus zwei additiven Größen zusammen: $\varepsilon \cdot \delta$ und δ_0. δ_0 ist der Anteil der Kapazität, bedingt durch die außerhalb des Kondensators und in seiner Glaswandung befindlichen Metallteile; $\varepsilon \cdot \delta$ ist die Kapazität der im Innenraum liegenden Teile, proportional der Dielektrizitätskonstante der Füllflüssigkeit. δ_0 hat für alle Kondensatoren derselben Gestalt den gleichen Wert. So ist z. B. für einen Vertreter der Figur 4a $\delta_0 = 0{,}1$; für einen der Figur 4b $\delta_0 = 0{,}15$. δ hingegen hängt von der Größe der Endplatten, ihrer Entfernung usw. ab und ist daher für die einzelnen Kondensatoren sehr verschieden.

Bezeichnet man als „Nullage des Apparates" die Einstellung, die ein Metalldraht gibt, der an Stelle des Kondensators in die Rillen gelegt ist, und ferner als „Verschiebung l" die Einstellung des Kondensators mit der Flüssigkeit, von jenem O-Punkte an gerechnet, so besteht nach Drude[1]) zwischen den Größen l, λ, ε, δ und δ_0 mit großer Annäherung folgende Formel:

$$\operatorname{ctg}\left(\frac{2\pi \cdot l}{\lambda}\right) = \delta_0 + \varepsilon \cdot \delta \quad \text{(I)}$$

Das Aichen der Kondensatoren geschieht nun derart, daß man diese mit Aichflüssigkeiten füllt und aus den Resonanzlagen die zugehörigen l und damit $b = \operatorname{ctg}\left(\frac{2\pi \cdot l}{\lambda}\right)$ bestimmt. Als Aichflüssigkeiten dienen Azeton und Benzol, sowie Mischungen beider, deren Dielektrizitätskonstanten aus den Angaben von Drude[2]) entnommen sind, welche auf einer direkten Messung der Wellenlänge in den betreffenden Flüssigkeiten beruhen.

[1]) Wied. Annalen, 61, 1897, pag. 480.
[2]) „ „ 61, 1897, pag. 496.

Aus einer solchen Meßreihe werden δ und δ_0 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Sind nun b, δ, δ_0 und ε richtig gefunden, so muß nach obiger Formel $\operatorname{ctg}\left(2\pi \cdot \frac{l}{\lambda}\right)$ als Funktion von ε dargestellt, annähernd eine Gerade ergeben[1]).

Dies ist durch zahlreiche Beobachtungen vollständig bestätigt worden, desgleichen, daß die Größe der Konstanten δ_0 für Kondensatoren der Fig. 4a 0,1, der Fig. 4b 0,15 beträgt.

Umgekehrt kann man, falls δ und δ_0 bekannt sind, zu jeder Verschiebung l die entsprechende Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit, mit welcher der Kondensator gefüllt ist, finden.

Einfluß des Temperaturbades. In den Vorversuchen wurde ferner der Einfluß des Heizbades auf die Größe der Konstanten δ und δ_0 und somit auf die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten festgestellt. Nachdem die Aichung eines Kondensators der Form 4*b* in der Luft stattgefunden hatte, wurde eine nochmalige Aichung desselben Kölbchens vorgenommen, wobei aber dieses in das Bad tauchte wie bei den Hauptversuchen. Es wurden dann die Geraden, die die Abhängigkeit des Ausdruckes $\operatorname{ctg}\left(2\pi \cdot \frac{l}{\lambda}\right)$ von seiner Dielektrizitätskonstanten darstellen, mit einander verglichen. Es zeigte sich, daß die zweite Aichung im Bade eine Gerade parallel zu der Geraden der ersten Aichung in der Luft ergab; mit anderen Worten, das Temperaturbad hat insofern auf die Konstanten δ und δ_0 gewirkt, als es δ, die Konstante der innern Kapazität, unberührt ließ, dagegen

[1]) $\operatorname{ctg}\left(2\pi \cdot \frac{l}{\lambda}\right) = \varepsilon \cdot \delta + \delta_0$ hat die Form

$$y = xA + B$$

Das ist aber nach den Sätzen der analytischen Geometrie die Gleichung einer Geraden.

δ_0, die Konstante der äußeren Kapazität, verkleinerte. Daß nur diese Größe beeinflußt werden durfte, geht schon aus der Bedeutung obiger Konstanten hervor. Diese Änderung von δ_0 ist eine ganz beträchtliche. Es findet sich hier die Vermutung Schencks[1]) bestätigt, der die Abweichung in den Resultaten Bühner's[2]) und Eichwalds[3]) bezüglich der Dielektrizitätskonstanten zum größten Teile dem Einflusse des Temperaturbades zuschreibt.

Auch daß Metallteile, z. B. Quecksilbertröpfen, von Einfluß auf die Größe von δ_0 sind, wurde wiederholt festgestellt: daher wurde diese Fehlerquelle vermieden.

Die zu untersuchende Substanz besitzt Absorption. Obige Gleichung (I)

$$\operatorname{ctg}\left(\frac{2\pi \cdot l}{\lambda}\right) = \varepsilon \cdot \delta + \delta_0$$

gilt aber nur, solange die Füllflüssigkeit den elektrischen Wellen gegenüber keine Absorption zeigt. Diese Absorption, die bei den meisten Substanzen auftritt, macht sich sofort in dem schlechten Ansprechen der Indikatorröhre geltend. Sie ist ein Anzeichen dafür, daß die elektrischen Wellen im Kondensator nicht nur reflektiert werden, sondern daß infolge der Leitfähigkeit der Füllflüssigkeit ein Teil der elektrischen Energie in die Flüssigkeit eindringt, wo sie zum Teil in Wärme umgesetzt wird.

Bezeichnet man das Verhältnis der Amplitude der an dem Glaskolben reflektierten Welle zur Amplitude der einfallenden mit ϱ, so zeigt die Theorie[4]), daß diese Größe abhängt:

1. von den Konstanten des Kondensators: δ und δ_0,
2. von der Wellenlänge λ des Apparates,

[1]) Schenck, Flüss. Kristalle und krist. Flüssigk. pag. 116.
[2]) „ „ „ „ „ „ „ 117.
[3]) Dissertation. Marburg 1904.
[4]) Wied. Annalen. 61. 1897. pag. 493ff.

3. von der Dielektrizitätskonstanten ε der Füllflüssigkeit.

4. von der Leitfähigkeit σ der Füllflüssigkeit nach elektromagnetischem Maße,

und zwar ist

$$\varrho^2 = \frac{a^2 + b^2 + 1 - 2a}{a^2 + b^2 + 1 + 2a} \quad \text{(II)},$$

falls

$$a = 2 \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot \delta \quad \text{(III) und}$$
$$b = \varepsilon \cdot \delta + \delta_0 \quad \text{(IV)}$$

gesetzt wird.

Kennt man umgekehrt obige 4 Größen, so läßt sich daraus das entsprechende ϱ^2 der Substanz berechnen.

Dieser Weg wurde eingeschlagen, um Lösungen mit bekanntem ϱ^2 herzustellen, sog. „Normallösungen", mit denen die zu untersuchende Substanz in bezug auf ϱ^2 verglichen wurde. Als solche Normallösungen fanden Kochsalzlösungen Verwendung, deren Leitfähigkeit vermittels der Angaben von Drude[1]) aus ihrem Prozentgehalt bestimmt wurde. Es ist klar, daß bei Resonanzstellung des Kondensators die Intensität des Leuchtens der Röhre nur durch die Größe ϱ bedingt ist, denn je größer die Absorption ist, desto schwächer wird die resultierende Amplitude der stehenden Welle und damit auch die Erregung der Röhre sein.

Umgekehrt schließt man hieraus: wenn zwei Substanzen in Resonanzstellung ein gleich starkes Leuchten der Heliumröhre bedingen, daß dann ihr ϱ notwendig gleich sein muß. Für den Fall absorbierender Flüssigkeit wird Formel I (pag. 20)

$$\operatorname{ctg}\left(\frac{2\pi \cdot l}{\lambda}\right) = \varepsilon \cdot \delta + \delta_0$$

[1]) Wied. Annalen. 61. 1897. pag. 501.

durch die kompliziertere ersetzt:

$$\frac{2\varrho \sin\left(\frac{4\pi \cdot l}{\lambda}\right)}{1+\varrho^2-2\varrho \cdot \cos\left(\frac{4\pi \cdot l}{\lambda}\right)} = \varepsilon \cdot \delta + \delta_0 \quad \text{(IV)}^1)$$

Prüfung. Vor Beginn der eigentlichen Untersuchungen wurden, um die Konstanten und Lösungen auf ihre Genauigkeit hin zu untersuchen und zu prüfen. die Dielektrizitätskonstanten folgender Substanzen bestimmt:

Salicylsäureaethylester,
Salicylsäuremethylester,
Anilin,
Methylbenzoat,
Aethylbenzoat.

Die erhaltenen Resultate wurden mit den von anderer Seite[2]) gefundenen verglichen und in sehr guter Übereinstimmung (1,1 % bis 0,1 % Abweichung) gefunden.

Ausführung der Untersuchungen: Die Ausführung der Untersuchungen geschah folgendermaßen: Das Kölbchen wurde mit der zu untersuchenden Substanz beschickt und auf eine bestimmte Temperatur gebracht. Durch Einsetzen einer Drahtleitung war zuvor die Wellenlänge des Apparates ermittelt. Desgleichen wurde sie am Schluß jeder Versuchsreihe bestimmt. Das Mittel aus beiden wurde als Wellenlänge benutzt. Darauf wurde die Drahtleitung durch die Anordnung auf pag. 14ff. ersetzt und der Ort des hellsten Leuchtens (Resonanzlage) je 3 mal für dieselbe Temperatur bestimmt. Das Mittel hieraus gab dann die Einstellung l, gerechnet von der Nulllage ab, die wiederholt gemessen wurde. Den Kondensator brachte man nun (die Temperatur war dieselbe wie bei den vorhergehenden drei Einstellungen) auf die mittlere Einstellung l und hob die Heliumröhre

[1]) Diese Formel geht bei fehlender Absorption, d. h. für $\varrho = 1$ in Formel I über

[2]) Zeitschrift f. phys. Chemie. 23. pag. 308 ff. 1897.

durch Drehen der Fußschrauben soweit, bis das Leuchten aufhörte. Dieser Abstand wurde auf dem Schenkel des zwischen die Röhre und die Sekundärleitung geschobenen Keiles abgelesen. Um etwaige Ungenauigkeiten zu vermeiden, wurde die Heliumröhre der Sekundärleitung wieder genähert und der Abstand gemessen, bei dem das Leuchten wieder eintrat. Aus beiden Werten wurde das Mittel genommen. Durch Vergleichen dieses Abstandes mit dem, den bei ganz analoger Anordnung Flüssigkeiten mit bekanntem ϱ ergaben, wurde ϱ für die zu untersuchende Substanz ermittelt.

War eine Versuchsreihe beendet, so wurde der Kondensator entleert und mit frischem Material beschickt, um etwaige Ungenauigkeiten, die sich durch Zersetzen der organischen Substanz einstellen könnten, zu eliminieren.

Die Berechnung der Dielektrizitätskonstante ε geschah nach den Formeln

$$\frac{2\varrho \sin\left(\frac{4\pi \cdot l}{\lambda}\right)}{1 + \varrho^2 - 2\varrho \cos\left(\frac{4\pi \cdot l}{\lambda}\right)} = \varepsilon \cdot \delta + \delta_0$$

$$\varepsilon = \left\{ \frac{2\varrho \cdot \sin\left(\frac{4\pi \cdot l}{\lambda}\right)}{1 + \varrho^2 - 2\varrho \cdot \cos\left(\frac{4\pi \cdot l}{\lambda}\right)} \right\} \frac{1}{\delta} - \frac{\delta_0}{\delta}$$

IV. Die Ergebnisse.

p-Azoxyanisol.

Serie I (7. V. 07.)

Temperatur	D.-K.	Temperatur	D.-K.	Temperatur	D.-K.
152,3	5,261	132,6	5,479	117,4	5,431
143,0	5,349	130,5	5,430	104,9	3,192
139,1	5,232	125,7	5,479	23,0	3,124
Isotrop flüssig		Anisotrop flüssig		Fest	

Serie II (14. V. 07.)

Temperatur	D.-K.	Temperatur	D.-K.	Temperatur	D.-K.
147,7	5,282	137,5	5,290	116,6	5,138
137,8	5,253	131,8	5,241	113,7	4,610
		126,2	5,249	107,5	3,184
		119,8	5,303		

Serie III (17. V. 07.)

152,5	5,273	133,3	5,302	114,4	4,211
145,9	5,238	127,2	5,282	96,7	3,257
138,6	5,281	119,4	5,302		

Serie IV (5. VIII. 07.)

161,8	5,322	136,8	5,486	116,6	5,145
157,8	5,279	133,8	5,478		
150,1	5,301	131,7	5,471		
146,6	5,273	128,4	5,449		
141,5	5,350	125,2	5,397		
		120,1	5,505		
Isotrop flüssig		Anisotrop flüssig		Fest	

Anisalamidozimmtsäureaethylester.

Serie I (27. V. 07.)

Temperatur	D.-K.	Temperatur	D.-K.	Temperatur	D.-K.	Temperatur	D.-K.
156,0	4,901	128,0	5,102	114,1	5,065	107,0	5,038
145,9	4,975	124,7	5,064			100,0	4,945
139,7	4,978	120,0	5,034			86,6	2,890
137,7	4,955					35,4	2,605

Serie II (29. V. 07.)

145,3	4,996	133,4	5,123	116,8	5,399	107,5	5,205
139,6	5,034	129,7	5,112	113,9	5,280	95,4	5,183
137,6	4,972	126,3	5,108			86,3	4,293
		123,7	5,185				
		119,1	5,206				
Isotrop flüssig		Anisotrop flüssig I		Anisotrop flüssig II		Fest	

Serie III (30. V. 07.)

Temperatur	D.-K.	Temperatur	D.-K.	Temperatur	D.-K.	Temperatur	D.-K.
154,3	4,957	125,3	5,005	116,5	5,092	96,4	4,838
148,7	4,957	118,1	4,996	113,6	5,035		
145,4	4,966			110,2	5,089		
138,8	5,062						
137,1	4,964						
Isotrop flüssig		Anisotrop flüssig I		Anisotrop flüssig II		Fest	

Dianisalazin.

Serie I (18. VII. 07.) Serie II (20. VII. 07.) Serie III (22. VII. 07.)

Temperatur	D.-K.	Temperatur	D.-K.	Temperatur	D.-K.
189,1	4,176	192,1	4,129	192,9	4,014
185,8	4,069	190,2	4,051	190,1	3,954
180,9	4,167	187,7	4,014	188,4	3,990
178,1	4,140	184,3	4,024	183,7	3,979
177,3	4,024	180,4	4,140	178,7	4,158
175,8	4,113	178,4	4,122	174,5	4,041
172,2	3,988	178,3	4,041	171,5	3,997
170,2	3,511	175,9	4,104	167,2	3,444
168,9	2,970	172,4	3,988	165,6	3,080
18,6	2,962	168,6	3,675	163,9	2,966
				157,7	2,933
				148,4	2,943

Anisalphenetidin.

Serie I (10. VI. 07.) Serie II (11. VI. 07.) Serie III (12. VI. 07.)

Temperatur	D.-K.	Temperatur	D.-K.	Temperatur	D.-K.
163,8	4,502	164,6	4,553	163,5	4,623
159,8	4,523	156,9	4,519	158,5	4,583
154,7	4,544	151,1	4,560	153,4	4,612
144,5	4,643	145,7	4,611	149,1	4,663
140,5	4,531	140,3	4,575	143,8	4,676
137,8	4,663	138,1	4,773	142,7	4,695
133,2	4,489	134,7	4,575	139,7	4,714
		129,5	4,428	138,2	4,949
		23,0	2,326	133,3	4,859
				128,1	4,902
				124,9	3,938
				123,0	3,501
				116,4	3,120
				90,6	2,741
				69,9	2,645

Anisalanisidin.

Serie I (27. VI. 07.)		Serie II (30. VI. 07.)		Serie III (2. VII. 07.)	
Temperatur	D.-K.	Temperatur	D.-K.	Temperatur	D.-K.
171,5	4,731	163,8	4,723	165,7	4,862
166,8	4,689	160,4	4,774	160,3	4,816
164,0	4,728	158,4	4,736	155,4	4,817
159,7	4,698	156,4	4,755	152,0	4,828
158,0	4,736	154,3	4,754	150,2	4,915
155,1	4,848	150,3	4,879	148,8	4,745
151,5	4,907	148,6	4,852	147,6	4,839
147,9	4,852	147,5	4,970	144,3	4,504
146,7	5,062	144,3	4,653		
145,1	4,794	142,8	4,540		
139,7	2,818	141,2	4,155		
28,4	2,571	138,6	2,964		
		132,7	2,933		
		125,5	2,927		
		118,2	2,894		

Besonders übersichtlich gestalten sich die Resultate, wenn man die Temperaturen als Abzissen, die Dielektrizitätskonstanten als Ordinaten eines rechtwinkligen Koordinatensystems aufträgt, wie es in den beiliegenden Zeichnungen geschehen ist. Die eingeklammerten Werte in der Zeichnung sind aus den entsprechenden Werten der anderen Serien der Substanz konstruiert.

Was die Abweichungen der Werte der Dielektrizitätskonstanten voneinander bei gleichen Temperaturen in den verschiedenen Serien einer Substanz anbetrifft, so liegen diese innerhalb der Fehlergrenze der Beobachtungsmethode [$\pm$ (2—3 %)]. Eine Ausnahme hiervon bilden nur einzelne Werte des Anisalanisidin (Serie III, 9 und 10). Der Grund dieser Abweichung wird noch angegeben werden.

Die Fehlerquelle (2—3 %) ist bedingt durch die Ungenauigkeiten in der Bestimmung folgender drei Größen, die die wesentlichen Faktoren des Resultates bilden:

1. Der Wellenlänge.
2. Der Nullage.
3. Der Resonanzlage.

Für die Werte innerhalb **einer Serie** hingegen kommt nur die Resonanzlage in Frage, da die Wellenlänge und die Nullage, sofern der Apparat keine Erschütterungen erleidet, als konstant anzusehen sind.

Demgemäß ist für Werte einer und derselben Serie die Fehlergrenze, da sie nur durch die Ungenauigkeit einer Größe bedingt ist, bedeutend geringer, nämlich etwa 1 %.

1. p-Azoxyanisol. Hierfür liegen vergleichende Messungen von Eichwald und Bühner[1]) vor. Der gefundene Wert liegt zwischen denen von diesen Herren gefundenen Werten.

Die Kurve weist bei 136—137° einen Knick auf, ferner sinkt sie schon bei 118° sehr rasch. Der Knick entspricht dem Übergangspunkte der isotropen zur anisotropen flüssigen Phase, der Abfall dem Übergange zum kristallinisch festen Zustand.

Wenn Gattermann als Temperatur für diese Übergangspunkte 116° und 134° angibt, so sind diese infolge der Korrektion des herausragenden Fadens auf 118° und 136—137° zu erhöhen. (cf. pag. 9.)

2. Anisalamidozimmtsäureaethylester. Es läßt sich hier bei 135 — 136°, sowie bei 117 — 118° ein deutlicher Knick in der Kurve wahrnehmen.

Diese Stellen bedeuten die Übergangspunkte vom isotropen zur 1. kristallinisch flüssigen Phase und von dieser zur 2. kristallinisch flüssigen Phase.

Der Abfall bei 108° zur festen Modifikation tritt hier nicht so scharf wie bei den anderen Substanzen hervor. Dies ist durch den Körper selbst bedingt, in-

[1]) Schenck, Flüssige Kristalle usw. pag. 114 und 117.

sofern als die flüssigen Kristalle analog den anderen Substanzen verschieden rasch von einem Aggregatzustand zum anderen übergehen.

3. Dianisalazin. Die Kurve zeigt bei 182—183° sowie bei 172—173° Richtungsänderung. Als Temperatur des Übergangspunktes zur anisotropen sowie zur isotropen Schmelze fand ich im Kapillarröhrchen 167,8 und 181,0° (unkorrigiert) gegenüber 160° und 180° nach den Angaben von Franzen.

Fügt man zu den obigen Werten 167,8° und 181,0° noch die Korrektion hinzu, so lassen sich die Temperaturen, bei denen die Richtungsänderungen auftreten, als die Temperaturen der Übergangspunkte interpretieren.

Die Kurve trägt ferner noch bei 177—178° eine scharfe Einsenkung. Diese Erscheinung, die sich mit den Temperaturen der Übergangspunkte nicht in Einklang bringen läßt, kann nicht auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sein, denn 1. ist diese Einsenkung ziemlich beträchtlich und 2. tritt sie sowohl in der Serie I als auch in II auf.

4. Anisalphenetidin. Anisalphenetidin stellt einen Vertreter der monotropen Klasse dar, d. h. bei ihm kommt die anisotrope flüssige Phase nur im labilen Zustande vor.

Dies macht sich sofort in den Resultaten geltend. Während Serie I und II nach dem Knick bei 137° sofort ein rasches Abfallen erkennen lassen, bleibt die Kurve der Serie III bis 128° nahezu horizontal, um dann plötzlich abzufallen. Diese Erscheinung ist dahin zu erklären, daß, wenn wir den Knick bei 137° als Eintrittspunkt der anisotropen flüssigen Phase ansehen, diese Phase in den Serien I und II sehr bald in den festen Zustand übergeht, während in Serie III dieser anisotrope als labiler Zustand bis 128° anhält.

5. Anisalanisidin. Auch diese Substanz weist in ihrer Kurve zwei Unregelmäßigkeiten bei 147,5 und 148,5°

auf, ferner einen Übergang aus abfallenden in nahe horizontalen Verlauf bei Temperaturen von 152,0—159,5°.

Die vorliegenden Kurven lassen also sowohl beim Übergange von der isotropen flüssigen Phase zur anisotropen flüssigen, als auch beim Übergange von einer Form dieser anisotropen Phase zur anderen (cf. Substanz 2) eine Diskontinuität erkennen.

Dieses Resultat haben bereits Abegg und Seitz[1]) vorausgesehen, die unter den ersten die Dielektrizitätskonstante des p-Azoxyanisols untersuchten. Sie fanden keine Diskontinuität in der Kurve, sondern nur einen Abfall zur festen Phase. Sie sagen aber dann: „ . . . . daß beim Übergang des homogenen in den kristallinisch flüssigen Zustand gar keine Diskontinuität vorhanden sein sollte, ist unwahrscheinlich. Dieselbe dürfte sich bei genügender Verfeinerung der Messungen sicherlich nachweisen lassen. Daß die Verschiedenheit der beiden Flüssigkeiten aber gering sein muß, läßt sich schon aus der Kleinheit der von Schenck gemessenen Umwandlungswärme schließen".

V. Dielektrizitätskonstante und chemische Konstitution.

Zum Schluß sei noch auf eine Verwertung obigen Resultates hingewiesen, um die verschiedenen Hypothesen über die Natur der flüssigen Kristalle auf ihre Zulässigkeit hin zu prüfen.

So nimmt z. B. Nernst an, daß die trübe Flüssigkeit, d. i. die anisotrope flüssige Phase, in einer Emulsion zweier begrenzt mischbarer tautomerer Formen der betreffenden Verbindung bestehe.

[1]) Zeitschr. für phys. Chemie. 29, 1899, pag. 493.

Nun hat Drude in seinen Untersuchungen über Dielektrizitätskonstanten gezeigt [1]), daß chemisch isomere Verbindungen oder auch einander sonst nahe stehende Verbindungen bezüglich der Dielektrizitätskonstanten große Differenzen ergeben. So fand er für die drei isomeren Xylole ($C_6 H_4 (CH_3)_2$) die Werte:

		k
orto	Xylol	2,57
meta	„	2,37
para	„	2,20.

Die einzelnen Werte zeigen also eine Differenz von 8,5 % bezw. 7,8 %.

Desgleichen für

		k
Buttersäure	$C_3 H_7 COOH$	2,85
Isobuttersäure		2,60.

Differenz: 9,7 %.

Ferner:

		k
Propylalkohol	$C_3 H_7 O_4$	12,3
Isopropylalkohol		15,4.

Differenz: 22 %.

Demnach müßte, falls die Polymorphie im flüssigen oder festen Zustande auf chemischer Änderung beruht, die Dielektrizitätskonstante der betreffenden Modifikationen eine Änderung von obiger Größenordnung aufweisen.

Nun zeigen meine Versuche zwar eine Änderung der Dielektrizitätskonstanten beim Übergang in eine neue Phase; doch ist diese, da sie im Maximum den Betrag von 3 % erreicht, von weit geringerer Größe.

Diese Änderung der Dielektrizitätskonstante steht nun, soweit es sich um Körper handelt, deren Verhältnis der Dichte bei den betreffenden Temperaturen bekannt ist, mit der Änderung der Dichte beim Übergang in eine andere Phase im engsten Zusammenhange, indem

[1]) Zeitschr. für phys. Chemie. 10, 289 (1892).

beide Größen, Dielektrizitätskonstante (k) und Dichte (d), der Lorenz-Lorentzschen Formel[1])

$$\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const.}$$

Genüge leisten.

Als Beispiel mögen hier die für p-Azoxyanisol ermittelten Zahlen dienen.

d ist aus den Angaben Eichwalds[2]) interpoliert unter Berücksichtigung der auf pag. 9 erwähnten Unterschiede in den Temperaturen der Übergangspunkte.

t	d	k	D	ΔD
Serie I:				
132,6	1,1561	5,479	0,5180	— 1,3 %
139,1	1,1443	5,232	0,5114	
Serie II:				
137,5	1,1497	5,290	0,5118	— 0,15 %
137,8	1,1476	5,253	0,5110	
Serie III:				
133,3	1,1548	5,302	0,5102	+ 0,27 %
138,6	1,1456	5,281	0,5133	
Serie IV:				
136,8	1,1507	5,486	0,5208	+ 0,46 %
141,6	1,1417	5,350	0,5184	

Die Differenz in der Größe der Konstanten beim Übergang in eine andere Phase, der in obiger Tabelle durch die punktierte Linie angedeutet wird, liegt vollständig innerhalb der durch die Beobachtungsfehler bedingten Grenze.

[1]) Lorentz, A. H. Wied. Annalen 9, 641 (1880).
[2]) Dissertation, Marburg 1904.

Aus diesen beiden Tatsachen gewinnt die Auffassung eine weitere Stütze, daß dem Übergang zwischen den verschiedenen flüssigen Phasen keine chemischen Änderungen entsprechen.

VI. Zusammenfassung.

1. Es wurden die Dielektrizitätskonstanten folgender Substanzen untersucht:

a) p-Azoxyanisol,
b) Anisalamidozimmtsäureaethylester,
c) Dianisalazin,
d) Anisalphenetidin,
e) Anisalanisidin.

2. Die Kurve der Dielektrizitätskonstanten weist sowohl beim Übergange von der isotrop flüssigen Phase zur anisotrop flüssigen, als auch beim Übergange von einer Form dieser anisotropen Phase zur anderen eine, wenn auch geringe Diskontinuität auf.

3. Die Verschiedenheit der flüssigen Phase kann nicht auf chemischen Änderungen beruhen.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden vom Oktober 1906 bis August 1907 im physikalischen Institut der Universität Halle a. S. durchgeführt.

Zum Schluß sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn, für die ständig mir zuteil gewordene liebenswürdige Anregung und Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Geboren bin ich, Bernhard Specht, lutherischer Konfession, am 6. Januar 1885 zu Hannover als Sohn des Schneidermeisters Ernst Specht und dessen Ehefrau (†), Ernestine geb. Brechtel.

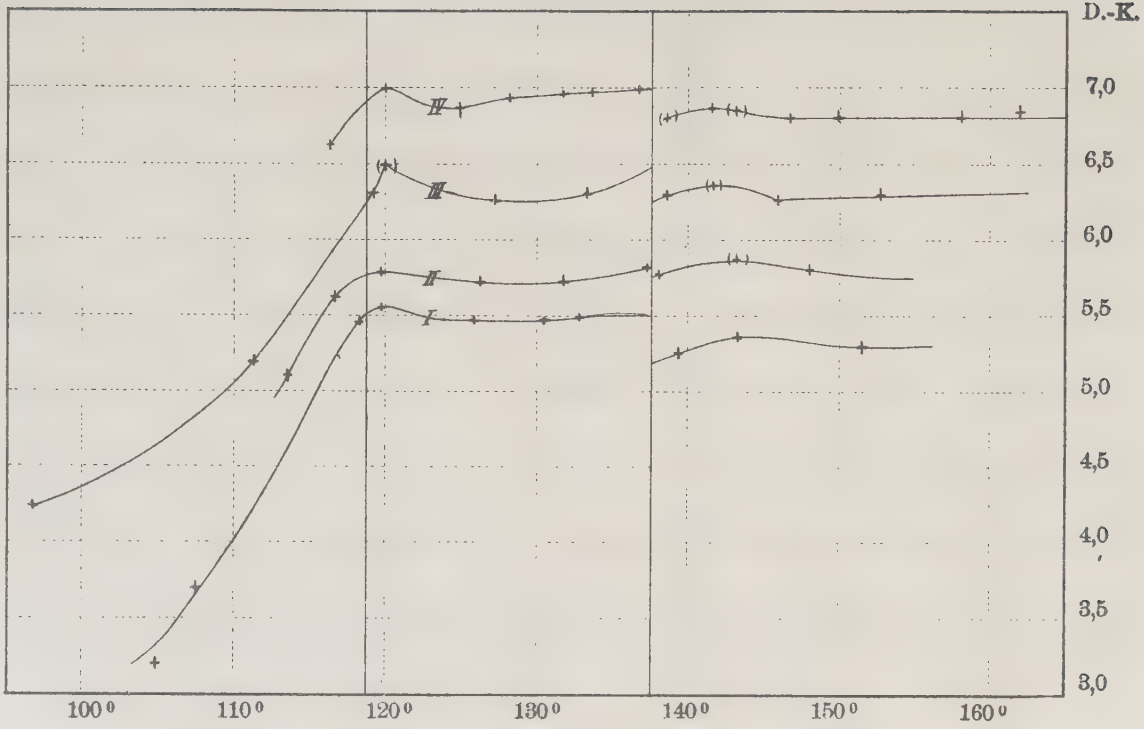
Von Ostern 1891 besuchte ich die Vorschule und darauf die Hauptschule der Höheren Bürgerschule II, jetzigen Realschule I meiner Vaterstadt, die ich Ostern 1900 mit dem Zeugnis der Reife für Obersekunda verließ. Meine weitere Schulbildung erhielt ich dann auf der Oberrealschule am Clevertor zu Hannover, woselbst ich Ostern 1903 die Abiturientenprüfung bestand. Seit dieser Zeit studiere ich in Halle Mathematik und Naturwissenschaften Das examen rigorosum bestand ich am 19. Oktober 1907.

Im Laufe meines Studiums hörte ich folgende Herren Professoren und Dozenten:

Abert, Aschaffenburg, Berger, Cantor, Dorn, Gutzmer, Fries, Luedecke, Riehl, Schultze, Vaihinger, Volhard, Vorländer, Wangerin, Wüst.

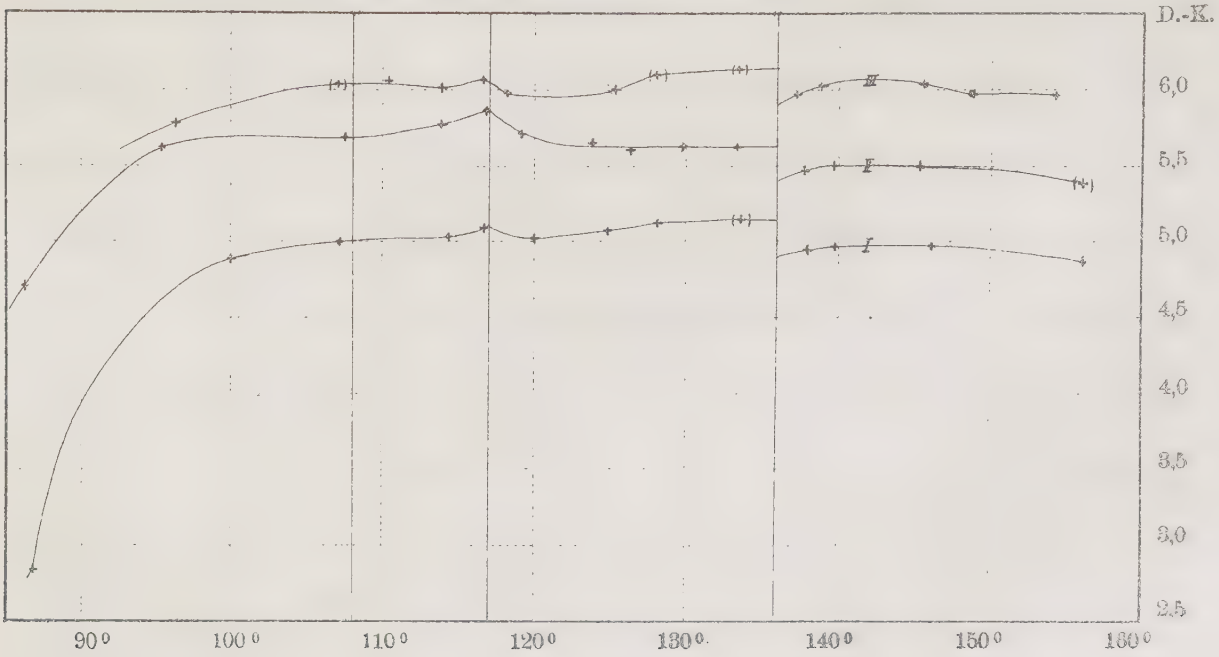
Allen diesen Herren möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

p-Azoxyanisol.

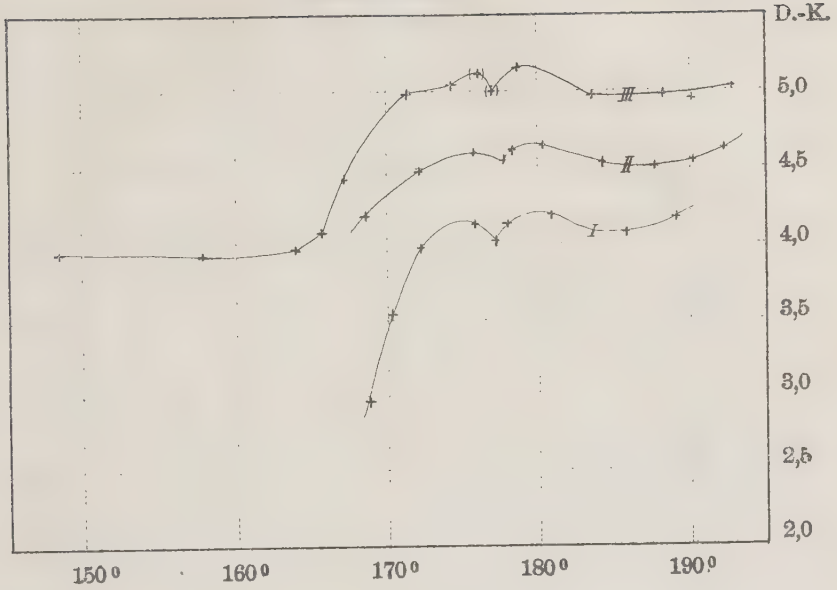


Die rechtsstehenden Zahlen für D.-K. gelten für Serie I. Die folgenden Serien sind um D.-K. 0,5 jedesmal erhöht. Dasselbe gilt für die anderen Zeichnungen.

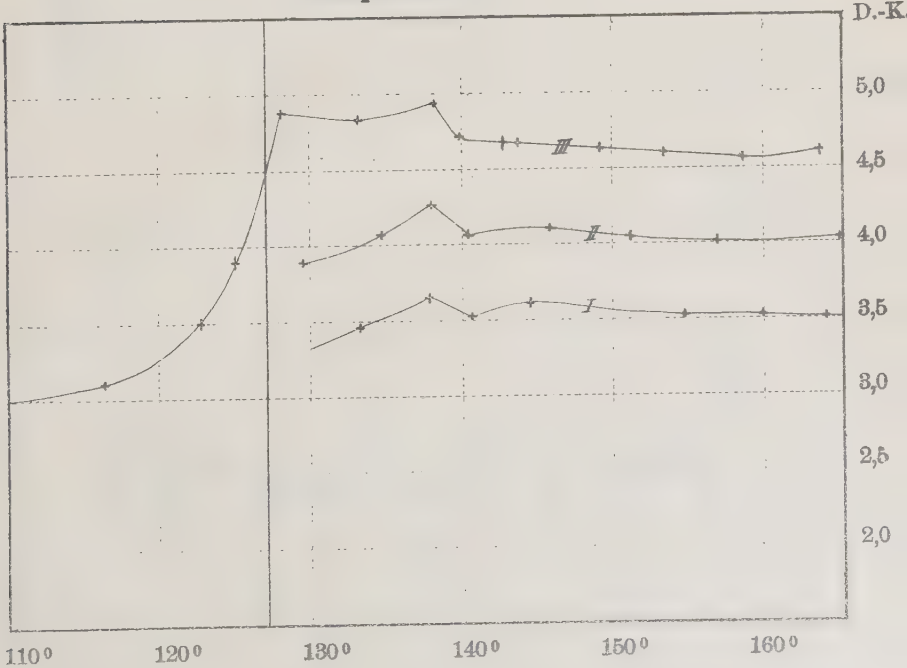
Anisalamidozimmtsäureaethylester.



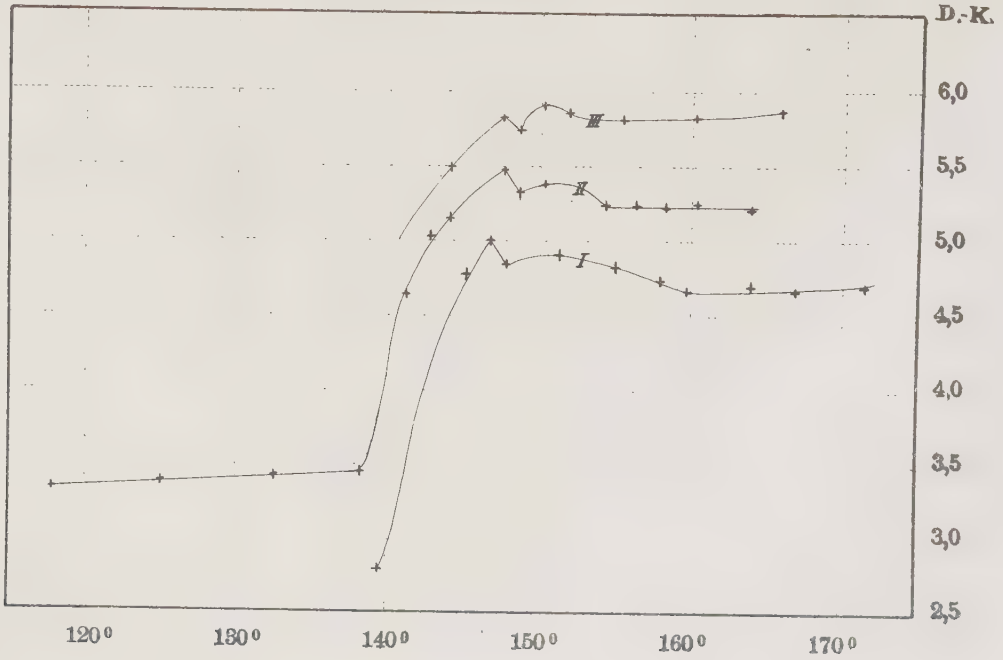
Dianisalazin.

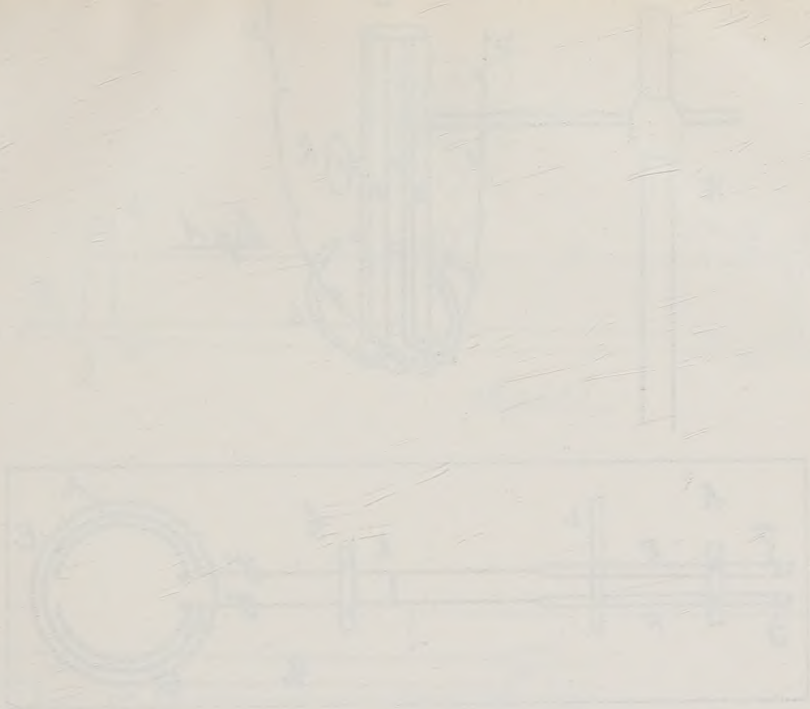


Anisalphenetidin.



Anisalanisidin.





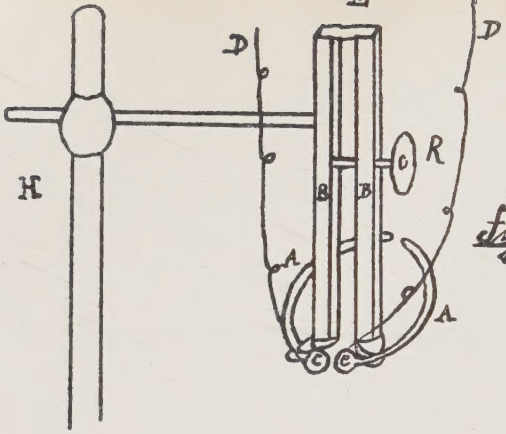
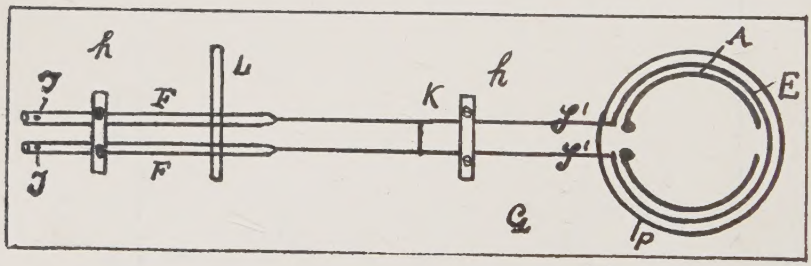
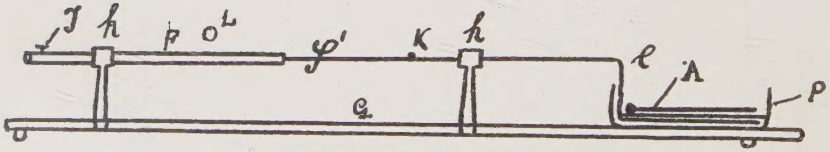


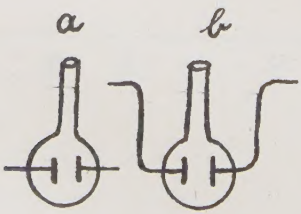
Fig 1



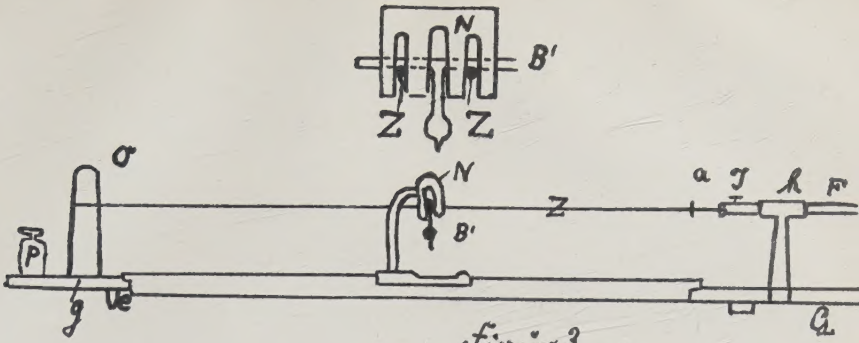
Figur 2a (Grundriß)



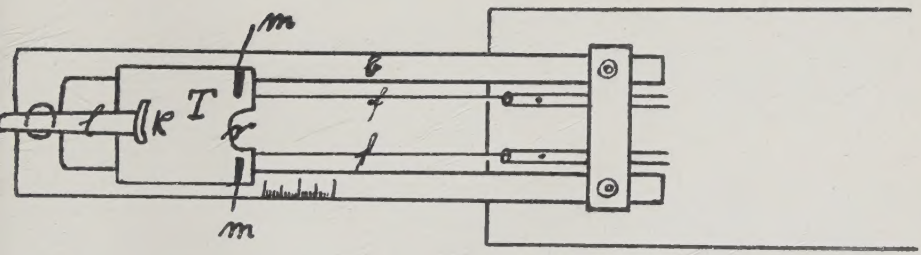
Figur 2b (Aufriß)



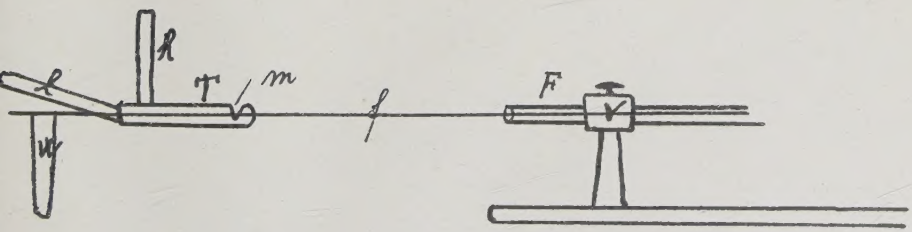
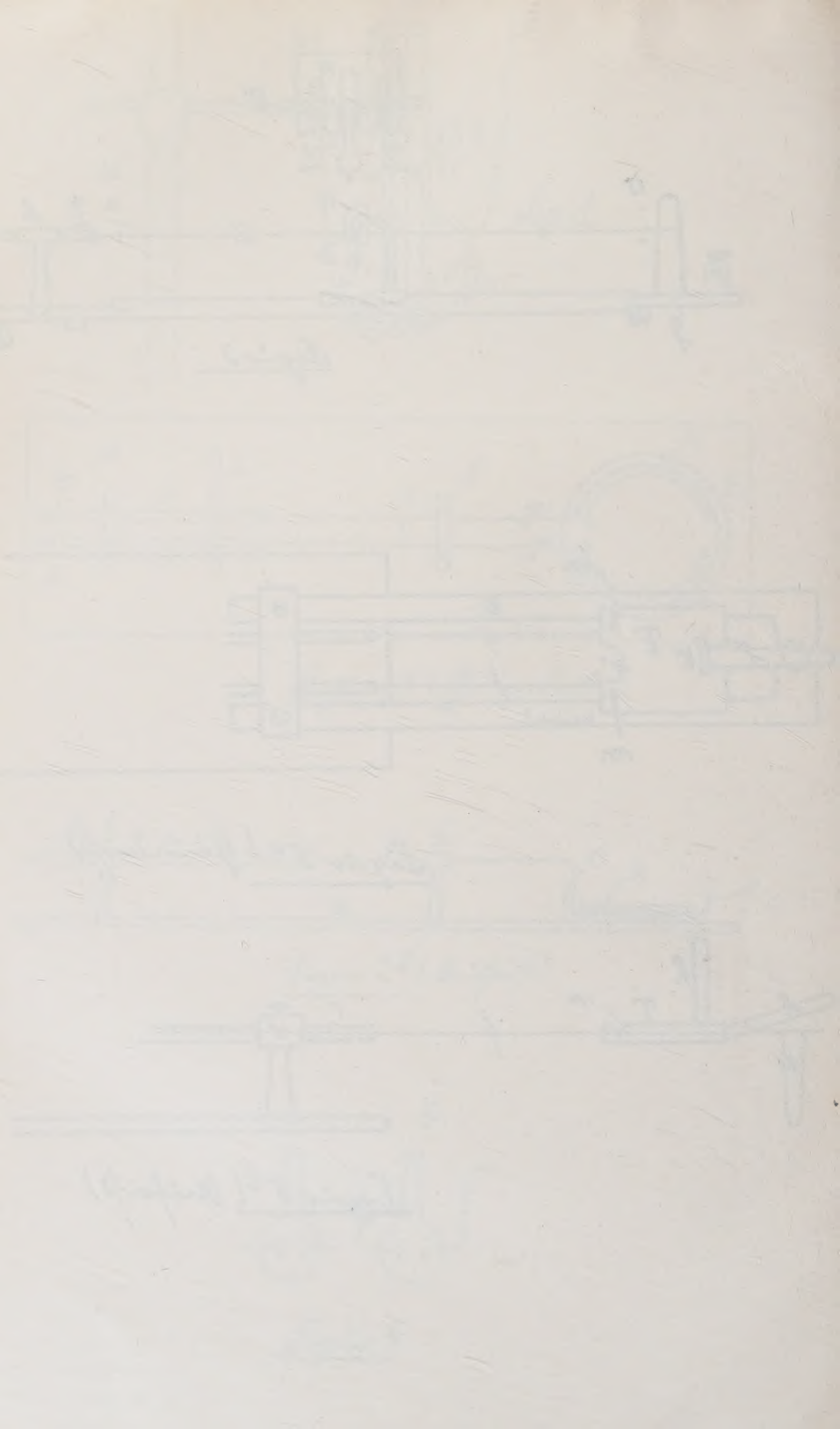
Figur 4



Figur 3



Figur 5a (Grundriß)



Figur 5b (Aufriß)